

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 03 c, 3/14

C 03 c, 3/30

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.:

32 b, 3/14

32 b, 3/30

(52)

Behördenregister

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 2257 635

Aktenzeichen: P 22 57 635.8-45

Anmeldetag: 24. November 1972

Offenlegungstag: 7. Juni 1973

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 29. November 1971

(33)

Land: Japan

(31)

Aktenzeichen: 96097-71

(54)

Bezeichnung: Optisches Glas ohne Kadmiumoxyd- und Thoriumoxydzusatz

(61)

Zusatz zu: —

(52)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Hoya Glass Works, Ltd., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG. Grave, J. G., Dipl.-Phys., Patentanwalt, 5000 Köln

(72)

Als Erfinder benannt. Takeuchi, Kunio, Hino, Tokio; Sagara, Hiroji, Tokio; Morioka, Takaharu, Akishima, Tokio (Japan)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2257 635

20. Nov. 1972 IG/Bü

HOYA GLASS WORKS, LTD.
No. 7-5, Nakaochiai 2-Chome,
Shinjuku-Ku,
Tokyo / Japan

Optisches Glas ohne Kadmiumoxyd- und Thoriumoxydzusatz.

Die Erfindung betrifft ein optisches Glas ohne Kadmiumoxyd- und Thoriumoxydzusatz.

Es sind bereits optische Glassorten bekannt, mit vorbestimmten Werten für die optischen Konstanten (Brechungsindex, Abbesche Zahl), z.B. ein optisches Glas von der Serie B_2O_3 - La_2O_3 - ThO_2 , oder optisches Glas der Sorte B_2O_3 - SiO_2 - La_2O_3 - ZrO_2 - CdO . Jedoch sind sowohl ThO_2 als auch CdO schädlich für den menschlichen Körper und ferner sind diese Zusätze übermäßig teuer. Deshalb ist es unvorteilhaft, die Bestandteile ThO_2 und CdO bei der Herstellung von optischen Gläsern einzusetzen.

Aus diesem Grunde ist es notwendig, in industriellem Maßstab optische Gläser herzustellen, die eine gleichmäßige Qualität haben, aber frei von ThO_2 und CdO sind, also in großen Mengen.

In der Regel ist es notwendig, um eine Glassorte zu erhalten, die einen relativ hohen Brechungsindex hat, also auch in den vorbezeichneten Bereich fällt, die Menge der, das Glas bildenden Oxyde wie von B_2O_3 , herabzusetzen, und eine große Menge an höhervalentigen Oxyden einzuführen, wie La_2O_3 , Ta_2O_5 usw. Jedoch ist es schwierig, ein vollständig stabiles Glas lediglich durch Einführen dieser Oxyde höherer Valenz zu erhalten, und es ist deshalb notwendig andere, zweivalentige Metalloxyde zu benutzen.

Erfindungsgemäß wird ein neues optisches Glas, das frei ist von ThO_2 und CdO erhalten, welches einen gewünschten Brechungsindex

von n_d von 1,69 - 1,84 und eine Abbesche Zahl γ_d von 34-51 hat, wobei dieses Glas durch Einsatz einer großen Menge von ZnO hergestellt werden kann, das ein Oxyd der Gruppe II-b, ähnlich dem CdO im periodischen System der Elemente ist, wobei das ZnO der Glassorte, bzw. der Glasserie mit dem Bestandteilen B_2O_3 - La_2O_3 - Ta_2O_5 und/oder Nb_2O_5 zugesetzt wird. Ein dermassen und erfindungsgemäß hergestelltes optisches Glas hat gute Eigenschaften hinsichtlich der Versteinerungsfestigkeit bei den in nachfolgenden Beispielen angegebenen Schmelz-, bzw. Liquidustemperaturen. Es ist deshalb erfindungsgemäß möglich, optisches Glas in großen Mengen von gleichmässiger Qualität relativ leicht und kostensparend herzustellen.

Wesentliche Bestandteile des erfindungsgemäß hergestellten Glases sind, bzw. enthalten B_2O_3 - La_2O_3 -ZnO- Ta_2O_5 und/oder Nb_2O_5 . Vorzugsweise kann man 18 - 35 % B_2O_3 , 10 - 45 % La_2O_3 , 15 - 50% ZnO und 3 - 20 % Ta_2O_5 und/oder Nb_2O_5 verwenden; und wahlweise mit einem Zusatz, um der Versteinerung (der Bildung von blindem undurchsichtigem Glas) entgegenzuwirken, mit 0 - 10 % WO_3 , 0 - 7,5 % ZrO_2 und 0 - 8,5 % TiO_2 ; ferner wahlweise mit einem Additivzusatz von 0 - 10 % SiO_2 und 0 - 4 % Al_2O_3 . Hier sind Gewichtsprocente angegeben, sofern nicht ausdrücklich anders bezeichnet. Eine bevorzugte Zusammensetzung des optischen Glases enthält, in Gewichtsprozent 18 - 23 % B_2O_3 , 32 - 36 % La_2O_3 , 25 - 30 % ZnO, 5 - 10 % Nb_2O_5 , 4 - 7 % WO_3 , 1 - 5 % ZrO_2 und 3 - 10 % SiO_2 .

Ausführungsformen der Erfindung werden anhand der Zeichnung dargestellt und im folgenden näher erläutert. Die einzige Figur zeigt den Bereich der optischen Konstanten bei einer optischen Glassorte gemäß Erfindung.

Im Rahmen des optischen Glases gemäß Erfindung liegen die Gründe, warum die Menge der jeweiligen Zusätze, wie vorstehend angegeben, beschränkt werden sollen, im folgenden:

Liegt der Bereich von B_2O_3 im Bereich tiefer als 18 %, neigt sich die Versteinerung dazu, sich zu vergrössern und gleichzeitig wird es schwierig es mit anderen Zusätzen zu verschmelzen. In dem Bereich jedoch, in dem B_2O_3 mehr als 35 % beträgt,

wird im Gegensatz hierzu der Brechungsindex des gewonnenen Glases zu niedrig und man kann deshalb keines der gewünschten Erzeugnisse erhalten. Ferner erhöht sich die Neigung der Phasentrennung, was ungünstig ist. In dem Bereich, der weniger als 10 % La_2O_3 enthält, wird der Brechungsindex zu klein, gleichzeitig wird der chemische Widerstand ungenügend. Liegt dieser Bereich aber höher als 45 %, wird das gewonnene Glas zu unstabil hinsichtlich der unerwünschten Versteinerung. Im Bereich wo ZnO niedriger als 15 % ist, ist eine starke Neigung, die Versteinerung zu vergrößern und in dem Bereich höher als 50 % ist der Brechungsindex als auch die Abbesche Zahl zu niedrig. Man kann deshalb die gewünschten optischen Konstanten nicht erreichen. Die Verwendung eines Bereiches weniger als 3 % bzw. größer als 20 % Ta_2O_5 und/oder Nb_2O_5 führt zu unerwünschter Versteinerung.

Verwendet man WO_3 , ZrO_2 und TiO_2 als Zusatz zur Verhinderung der Versteinerung, liegen die jeweiligen wirksamen Bereiche ausschließlich im Bereich von 0 - 10 % WO_3 , 0 - 7,5 % ZrO_2 und 0 - 8,5 % TiO_2 . Im Gegensatz dazu, ist der Bereich größer als 7,5 % ZrO_2 , größer als 10 % WO_3 und größer als 8,5 % TiO_2 , so verliert der jeweilige Zusatz zur Verhinderung der Versteinerung diese Eigenschaft. Darüberhinaus würden die beiden letzten Zusätze WO_3 und TiO_2 das gewonnene Glas in dermassen großer Menge stark färben, daß dies unerwünscht wäre. Die Zugabe von 0 - 10 % SiO_2 als auch von 0 - 4 % Al_2O_3 in ein derartiges Glas kann die Viskosität der Glasschmelze erhöhen und man kann somit das Formen des Glases verbessern. Wenn jedoch eine zu große Menge SiO_2 bzw. mehr als 10 % hiervon zugesetzt wird, so erschwert dies ein hinreichendes Schmelzen des Glases und deshalb ist es unzweckmässig, eine so große Menge wie 10 % SiO_2 zuzusetzen, unter Berücksichtigung der Schmelzzeit und der Schmelztemperatur. Andererseits kann man durch Zusatz von Al_2O_3 dem gewonnenen Glas vorteilhafterweise einen guten chemischen Widerstand verleihen, während ein höherer Bereich als 4 % hiervon das Glas schwer lösbar machen würde.

Wahlweise können einige Teile von ZnO durch andere zweiwertige Oxide, wie MgO , CaO , SrO , BaO , PbO usw. ersetzt werden.

Jedoch würde ein übermässiger Ersatz durch diese zweiwertigen Oxyde das gewonnene Glas gegen Versteinerung instabil machen und es ist somit unzweckmässig, diese zweivalentigen Oxyde übermässig zuzusetzen. Jedoch in dem Bereich weniger als 2,5 % MgO und 10 % CaO, SrO, BaO und/oder PbO, würde die Eigenschaft des gewonnenen Glases, versteinerungsfest zu sein, nicht verschwinden. In einem solchen Bereich können die zweiwertigen Oxyde mit dem Zweck verwendet werden, näherungsweise die optischen Konstanten des gewonnenen Glases einzustellen. Im nachfolgenden werden verschiedene optische Glassorten gemäß Erfindung zusammen mit ihren zugehörigen optischen Eigenschaften dargestellt (die Prozentangaben sind Gewichtsprozente, sofern nicht anders ausdrücklich anders angegeben).

- 5 -

	B ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	La ₂ O ₃	ZnO	d	Schmelztemperatur (°C)
1	23	20	37	20	1,8109	1060
2	23	20	27	30	1,7950	1030
3	23	15	42	20	1,8090	1025
4	25	15	35	20	1,7883	985
5	25	15	15	45	1,7558	940
6	25	20	20	35	1,7728	1015
7	30	5	40	25	1,7567	1015
8	30	15	40	15	1,7728	1015
9	30	5	20	45	1,7260	870
10	30	15	10	45	1,7279	975
11	35	5	45	15	1,7415	1020
12	35	5	30	30	1,7229	935
13	35	5	10	50	1,6935	935
14	20	15	40	15	1,7593	1075
15	31	5	40	20	1,7587	970
16	25	7,5	35	25	1,7963	1040
17	25	10	30	25	1,8123	970
18	25	5	35	35	1,7843	940

2257635

- 6 -

- 6 -

	B_2O_3	Ta_2O_5	La_2O_3	ZnO		η_d	$\bar{\gamma}_d$	Schmelztemperatur ($^{\circ}C$)
19	25	6,5	35	25	TiO_2 8,5	1,8353	34,6	1020
20	23	15	32	27,5	MgO 2,5	1,7858	43,7	990
21	30	5	30	25	CaO 10	1,7304	49,1	1000
22	30	5	30	25	SrO 10	1,7308	48,9	980
23	30	5	30	25	BaO 10	1,7334	48,6	970
24	25	15	35	15	PbO 10	1,8087	40,6	1010
25	23	7,5	32	30	ZrO_2 2,5	1,8085	41,1	940
26	20	5	30	25	SiO_2 5	1,8273	36,8	990
					Nb_2O_5 5			
					ZrO_2 5			
					TiO_2 2,5			
					Nb_2O_5 7,5			
27	24	25	22,5	25	SiO_2 6	1,7991	35,5	980
					WO_3 5			
					TiO_2 5			
					Al_2O_3 1			
					ZrO_2 2			
28	27	5	30	25	SiO_2 5	1,7411	45,7	980
					Nb_2O_5 2,5			
					WO_3 2,5			

309823/0745

- 7 -

	B ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	La ₂ O ₅	ZnO	SiO ₂	Nb ₂ O ₅	WO ₃	η_d	χ_d	Schmelztemperatur (°C)
29	20	3,5	37	25	SiO ₂ 2	Nb ₂ O ₅ 5	WO ₃ 5	1,8334	38,5	1000
					TiO ₂ 2,5					
30	25	-	15	40	SiO ₂ 5	ZrO ₂ 2,5	Nb ₂ O ₅ 5	1,7740	37,2	880
					WO ₃ 2,5	TiO ₂ 5				
31	21	-	30	25	SiO ₂ 4	ZrO ₂ 2,5	Nb ₂ O ₅ 7,5	1,8342	34,9	890
					WO ₃ 5	TiO ₂ 5				
32	30	-	25	30	SiO ₂ 5	Al ₂ O ₃ 2	Nb ₂ O ₅ 3	1,7112	48,8	940
					CaO 5					

309823/0745

In der obigen Tabelle sind die Schmelztemperaturen diejenigen, die wie folgt bestimmt wurden: Glasteilchen mit der Siebgrösse 10 - 20 (mesh) werden auf eine aus Platin bestehende Platte in gleichen Abständen von 5 mm angeordnet. Dann wird die Platte mit den Glasteilchen in einen Ofen gesetzt, dessen Temperaturgradient genau überwacht werden konnte. Im Ofen werden die Teilchen 30 Minuten lang erhitzt, und nachdem diese vollständig den Gleichgewichtszustand erreicht haben, wird die niedrigste Temperatur, bei der keinerlei Versteinerung stattfindet, gemessen.

Die Rohmaterialien, die zur Herstellung von Glas gemäss obiger Beispiele verwendet wurden, sind Siliciumpulver, Borsäure, Lanthanoxyd, Tantalpentoxyd, Niobpentoxyd, Zinkweisse, Zirkonoxyd, Wolframoxyd, Titanoxyd, usw. Diese Rohmaterialien werden gleichförmig vermischt, bei 1300 - 1350°C in einem Platintiegel geschmolzen, geklärt und umgerührt. Die derartig behandelte Substanz wird in einer vorerhitzten Form ausgeformt und dann langsam abgekühlt, wobei man ein optisches Glas gewinnt, das beständige Eigenschaften hat, und die Herstellung im industriellen Masstabe möglich ist. Der Erfindungsgegenstand ist vorstehend in einzelnen jedoch anhand bestimmter Ausführungsbeispiele beschrieben, so dass ersichtlich ist, dass je nach Einzelfall äquivalente Ausführungsformen im Rahmen der erfinderischen Lehre möglich sind.

20.11.1972 IG/vg

HOYA GLASS WORKS, LTD.
No. 7-5, Nakaochiai 2-Chome,
Shinjuku-Ku
Tokyo/Japan

Patentansprüche

1. Von Kadmiumoxyd und Thoriumoxyd freies optisches Glas, dadurch gekennzeichnet, dass unter Beibehaltung eines Brechungsindex n_d von 1,69 bis 1,84 und einer Abbeschen Zahl χ_d von 34 bis 51, das Glas die Bestandteile Boroxyd von der Formel B_2O_3 , Lanthanoxyd von der Formel La_2O_3 , Zinkoxyd ZnO und Tantaloxyd von der Formel Ta_2O_5 und/oder Nioboxyd von der Formel Nb_2O_5 enthält.
2. Glas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass seine Hauptbestandteile die Oxyde B_2O_3 , La_2O_3 , ZnO und Ta_2O_5 und/oder Nb_2O_5 sind, und dass es ausserdem als der Versteinerung entgegenwirkenden Zusatz Wolframoxyd von der Formel WO_3 , Zirkonoxyd ZrO_2 und/oder Titanoxyd TiO_2 enthält.
3. Glas nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es weiter mit einem Zusatz von Siliciumoxyd SiO_2 und/oder Aluminiumoxyd Al_2O_3 versehen ist.
4. Glas nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es in Gewichtsprozenten, 18 bis 35 % B_2O_3 , 10 bis 45 % La_2O_3 , 15 bis 50 % ZnO , 3 bis 20 % Ta_2O_5 und/oder Nb_2O_5 , 0 bis 10 % WO_3 , 0 bis 7,5 % ZrO_2 , 0 bis 8,5 % TiO_2 , 0 bis 10 % SiO_2 und 0 bis 4 % Al_2O_3 enthält.
5. Glas nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es, in Gewichtsprozent, 18 bis 23 % B_2O_3 , 32 bis 36 % La_2O_3 , 25 bis 30 % ZnO , 5 bis 10 % Nb_2O_5 , 4 bis 7 % WO_3 , 1 bis 5 % ZrO_2 und

3 bis 10 % SiO_2 enthält.

6. Glas nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in ihm der Zusatz ZnO durch mindestens ein anderes Dioxyd ersetzt ist bzw. teilweise ersetzt ist.

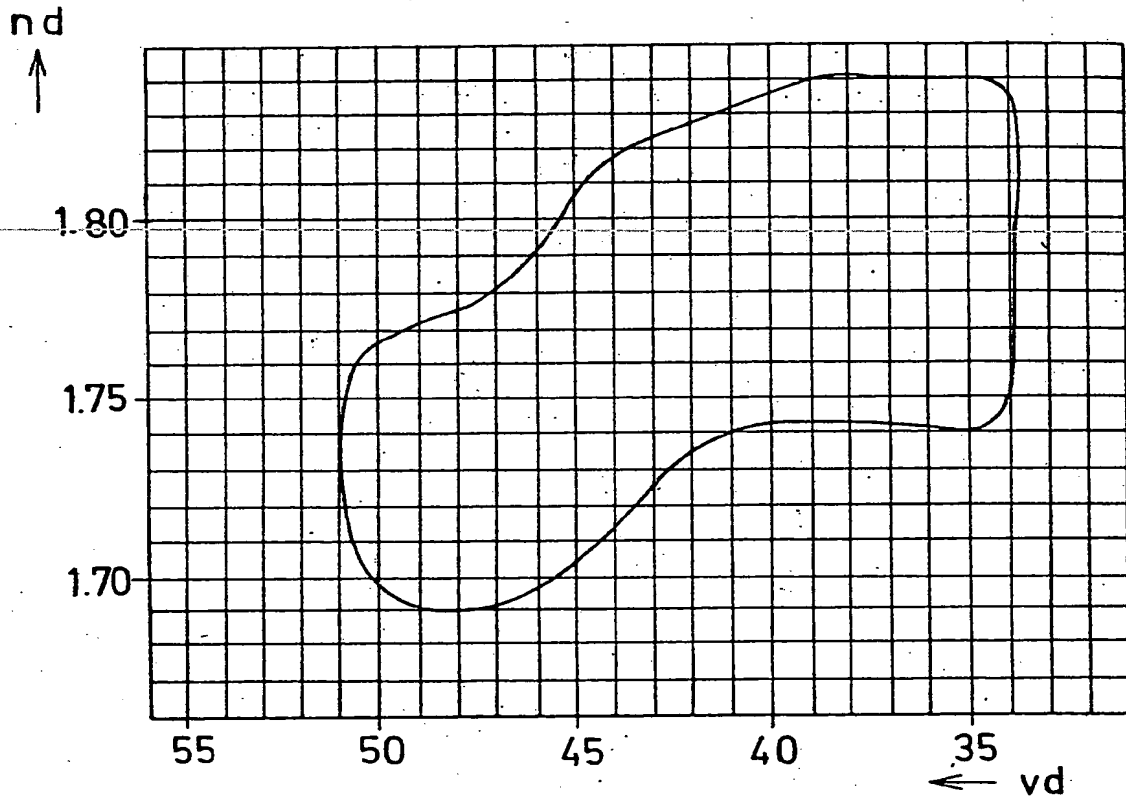
7. Glas nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in ihm ZnO durch MgO , CaO , SrO , BaO und/oder PbO substituiert ist.

8. Glas nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es 0 bis 2,5 % MgO und/oder 0 bis 10 % CaO , SrO , BaO und/oder PbO enthält.

2257635

- 11 -

el. 19.1.73



32 b 3-14 AT: 24.11.72 OT: 07.06.73
309823/0745